



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q78724

Takaaki CHOSOKABE, et al.

Appln. No.: 10/724,253

Group Art Unit: 2859

Confirmation No.: 1604

Examiner: Unknown

Filed: December 01, 2003

For: SINTERED BODY FOR THERMISTOR DEVICES, THERMISTOR DEVICE AND
TEMPERATURE SENSOR

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to
priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to
acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

Mark Boland

Registration No. 32,197

SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: JAPAN 2002-347501

Date: May 3, 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 1 月 2 9 日
Date of Application:

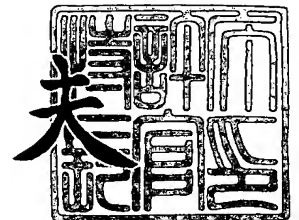
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 4 7 6 0 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 4 7 6 0 1]

出 願 人 日 本 特 殊 陶 業 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 103-0035

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01C 7/02

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内

 【氏名】 長曾我部 孝昭

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内

 【氏名】 岩谷 雅樹

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内

 【氏名】 山田 直樹

【特許出願人】

 【識別番号】 000004547

 【氏名又は名称】 日本特殊陶業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100087594

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 福村 直樹

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 012069

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800118

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 サーミスタ素子用焼結体および温度センサ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 周期表 3 族(ただし、L a を除く)から選ばれた少なくとも 1 種の元素、周期表 2 族から選ばれた少なくとも 1 種の元素、M n、A l および酸素を含有し、かつ M n 以外の遷移元素を実質的に無含有であることを特徴とするサーミスタ素子用焼結体。

【請求項 2】 前記周期表 3 族(ただし、L a を除く)から選ばれた少なくとも 1 種の元素の含有量を $1 - a$ (モル)と、前記周期表 2 族から選ばれた少なくとも 1 種の元素の含有量を a (モル)と、前記 M n の含有量を b (モル)と、前記 A l の含有量を c (モル)としたとき、下記式(1)および(2)を満足する請求項 1 に記載のサーミスタ素子用焼結体。

$$0.02 \leq a < 1 \cdots (1)$$

$$b + c = 1 \cdots (2)$$

【請求項 3】 前記周期表 3 族(ただし、L a を除く)から選ばれた少なくとも 1 種の元素が、Y、S c、C e、N d、S m、E u、G d、D y、E r または Y b であり、前記周期表 2 族から選ばれた少なくとも 1 種の元素が、C a、S r、M g または B a である請求項 1 または 2 に記載のサーミスタ素子用焼結体。

【請求項 4】 請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のサーミスタ素子用焼結体を用いて成ることを特徴とする温度センサ。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

この発明は、サーミスタ素子用焼結体および温度センサに関し、さらに詳しくは、低温から高温に亘る広い温度領域で温度の検知をすることができ、しかも高熱履歴に対して電気抵抗値変化の少ないサーミスタ素子を与えることのできるサーミスタ素子用焼結体およびこのサーミスタ素子用焼結体を用いて成る温度センサに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

サーミスタは、温度の変化によって電気抵抗値が変化する特定の金属酸化物の焼結体であり、このサーミスタにより形成されるサーミスタ素子は、従来から、種々の分野における温度の検知、例えば、集積回路の温度、自動車の排ガス温度、ガス給湯器の火炎温度などの検知に広く使用されている。

【0003】

この温度の検知に用いられるサーミスタ素子を形成するサーミスタ素子用焼結体には、(1) B 定数が小さいこと、(2) 熱履歴に対して抵抗変化が小さいこと、(3) 抵抗値のばらつきが小さいことが要求される。ここに B 定数とは、所定の温度範囲に対する電気抵抗値の変化の指標となる定数であって、その値が小さい場合、温度変化に対する電気抵抗値の変化が小さいことを意味する。そして、上述した要求性能を有するサーミスタ素子（サーミスタ素子用焼結体）は、検知温度範囲が広く、耐熱性に優れ、温度検知精度が優れたものとなる。

【0004】

このようなサーミスタ素子用焼結体として、これまでに、(Y、Sr)(Cr、Fe、Ti)O₃ を主成分とするものが知られている（特開平 7-201526 号公報）。このサーミスタ素子用焼結体は、300℃で約 100 kΩ、900℃で約 80 Ω の電気抵抗値を示し、300～900℃における B 定数が約 8000 k であり、300～1000℃の温度領域において、熱履歴に対して安定な優れたサーミスタ素子用焼結体である。

【0005】

しかしながら、このサーミスタ素子用焼結体は Ti を含有しているために、B 定数が大きくなる傾向にあり、300℃以下の温度では、電気抵抗値が絶縁抵抗レベルの MΩ 台となり、低温領域の温度検知ができないという問題があった。

【0006】

また、前記サーミスタ素子用焼結体は、その成分組成を変化させることによって、例えば、100℃近傍の温度を検知できるように 100℃における電気抵抗値を 500 Ω 以下にすることも可能であるが、1000℃程度の高温に対して、繰り返し曝されたり、あるいは長時間継続的に曝されるといった熱履歴によって

、抵抗温度特性の安定性が損なわれ易いという問題も有していた。

【0007】

さらに、前記サーミスタ素子用焼結体はCrを含有しており、Crは揮発性の高い元素であることから、その揮発量の多寡によって、素子の抵抗温度特性にばらつきが生じやすいという問題をも抱えていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

この発明は、このような従来の問題点を解消し、低温から高温に亘る広い温度領域で温度の検知をすることができ、しかも高熱履歴に対して電気抵抗値変化の少ないサーミスタ素子を与えることのできるサーミスタ素子用焼結体およびこのサーミスタ素子用焼結体を用いて成る温度センサを提供することをその課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

この発明者らは、前記課題を解決するために、サーミスタ素子用焼結体を構成する元素成分について種々検討を重ねた結果、周期表3族(ただし、Laを除く)から選ばれた少なくとも1種の元素、周期表2族から選ばれた少なくとも1種の元素、Mn、Alおよび酸素を含有し、かつMn以外の遷移元素を無含有とすることによって、低温から高温に亘る広い温度領域で温度の検知をすることができ、しかも高熱履歴に対して電気抵抗値変化の少ないサーミスタ素子を与えることのできるサーミスタ素子用焼結体になるということを見出し、この知見に基づいてこの発明を完成するに至った。

【0010】

すなわち、この発明の前記課題を解決するための第1の手段は、

(1) 周期表3族(ただし、Laを除く)から選ばれた少なくとも1種の元素、周期表2族から選ばれた少なくとも1種の元素、Mn、Alおよび酸素を含有し、かつMn以外の遷移元素を実質的に無含有であることを特徴とするサーミスタ素子用焼結体である。

【0011】

この第1の手段における好ましい態様としては、

- ① 前記周期表3族(ただし、Laを除く)から選ばれた少なくとも1種の元素の含有量を $1-a$ (モル)と、前記周期表2族から選ばれた少なくとも1種の元素の含有量を a (モル)と、前記Mnの含有量を b (モル)と、前記Alの含有量を c (モル)としたとき、下記式(1)および(2)を満足する前記(1)のサーミスタ素子用焼結体を挙げることができる。

【0012】

$$0.02 \leq a < 1 \cdots (1)$$

$$b + c = 1 \cdots (2)$$

この第1の手段における好ましい態様としては、また、

- ② 前記周期表3族(ただし、Laを除く)から選ばれた少なくとも1種の元素が、Y、Sc、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、ErまたはYbであり、前記周期表2族から選ばれた少なくとも1種の元素が、Ca、Sr、MgまたはBaである前記(1)のサーミスタ素子用焼結体を挙げることができる。

【0013】

この発明の前記課題を解決するための第2の手段は、

- (2) 前記(1)のサーミスタ素子用焼結体を用いて成ることを特徴とする温度センサである。

【0014】

【発明の実施の形態】

この発明は、まず、

- (1) 周期表3族(ただし、Laを除く)から選ばれた少なくとも1種の元素、周期表2族から選ばれた少なくとも1種の元素、Mn、Alおよび酸素を含有し、かつMn以外の遷移元素を含有しないことを特徴とするサーミスタ素子用焼結体を提供する。

【0015】

この発明のサーミスタ素子用焼結体は、周期表3族から選ばれた少なくとも1種の元素を含有する。ただし、Laは除外される。サーミスタ素子用焼結体中にLaの酸化物が未反応のまま残っていると、その未反応物が大気中の水分と反応

して $\text{La}(\text{OH})_3$ を生成し、サーミスタ素子（サーミスタ素子用焼結体）にクラックが発生したり、抵抗値が不安定になる等の不具合を誘発してしまうからである。これら元素は、2種以上含有されていてもよい。

【0016】

なお、周期表とは、IUPAC 1990年勧告による周期表をいう〔「無機化学命名法－IUPAC 1990年勧告－」G. J. LEIGH編、山崎一雄訳・著、第43頁、第1版第1刷1993年3月26日発行、(株)東京化学同人〕。

【0017】

この発明のサーミスタ素子用焼結体は、また、周期表2族から選ばれた少なくとも1種の元素を含有する。これら元素は、2種以上含有されていてもよく、周期表についても、前記のとおりである。

【0018】

この発明のサーミスタ素子用焼結体は、さらに、Mn、Alおよび酸素を含有し、かつMn以外の遷移元素を含有しないことを特徴とする。Mn以外の遷移元素、例えば、Fe、Co、Ni、Tiなどが存在すると、B定数が大きくなる傾向が現れるからである。なお、Mn以外の遷移元素は、サーミスタ素子用焼結体に全く含有されないことが望ましいが、製造に用いる原料に極微量の不純物として含まれてしまう場合及び製造時に混入される場合等により不可避免的に含まれてしまうことがある。そこで、この発明においては、サーミスタ素子用焼結体をEDSによる面分析にて、例えば日本電子（株）製走査型電子顕微鏡「JED-2110型」を用いて加速電圧20kVで測定したときに、Mn以外の遷移元素が検出されない場合には、実質的にMn以外の遷移元素を含有しないものとする。

【0019】

この発明のサーミスタ素子用焼結体は、前記のとおり、周期表3族(ただし、Laを除く)から選ばれた少なくとも1種の元素、周期表2族から選ばれた少なくとも1種の元素、Mn、Alおよび酸素を含有し、かつMn以外の遷移元素を含有しないことを特徴とするが、前記周期表3族(ただし、Laを除く)から選ばれた少なくとも1種の元素の含有量を $1-a$ (モル)と、前記周期表2族から選ばれた少なくとも1種の元素の含有量を a (モル)と、前記Mnの含有量を b (モル)

と、前記A1の含有量を c (モル)としたとき、下記式(1)および(2)を満足するサーミスタ素子用焼結体であることが好ましい。

【0020】

$$0.02 \leq a < 1 \cdots (1)$$

$$b + c = 1 \cdots (2)$$

特に、前記周期表2族から選ばれた少なくとも1種の元素の含有量を a (モル)を、

$$0.02 \leq a < 1 \cdots (1)$$

とすることによって、熱履歴に対して安定で、B定数の小さな特性をもたらすことができる。

【0021】

前記周期表2族から選ばれた少なくとも1種の元素の含有量を a (モル)が、0.02未満では、熱履歴に対して不安定な特性を示すことがあるので好ましくない。

【0022】

この発明のサーミスタ素子用焼結体においては、前記周期表3族(ただし、Laを除く)から選ばれた少なくとも1種の元素が、Y、Sc、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、ErまたはYbであることが好ましく、中でも、Yは最も好ましい元素である。

【0023】

この発明のサーミスタ素子用焼結体においては、また、前記周期表2族から選ばれた少なくとも1種の元素が、Ca、Sr、MgまたはBaであることが好ましく、中でも、Caは最も好ましい元素である。とりわけ、この発明に係るサーミスタ素子用焼結体においては、前記周期表3族(但し、Laを除く。)から選ばれた元素がYであり、かつ前記周期表2族から選ばれた元素がCaとなる場合が最も好適である。このようにY、及びCaを選択することにより、熱履歴に対してより安定で、B定数がより小さな特性を有するサーミスタ素子用焼結体を提供することができるからである。

【0024】

前記のとおり、この発明は、Mn 以外の遷移元素を含有しないサーミスタ素子用焼結体である。このため、この発明によれば、揮発性の高いCr が含有されることに起因して、その揮発量の多寡によって抵抗値のばらつきが大きくなるという問題が解消されたサーミスタ素子用焼結体が提供される。また、Fe、Ti、Co 及びNi を含有しないことによって、B 定数が大きくなるという問題が解消され、100℃近傍から900℃までの温度範囲にわたって良好な温度検知特性を有するサーミスタ素子用焼結体が提供される。

【0025】

以下に、この発明に係るサーミスタ素子用焼結体を製造する方法について説明するが、以下の製造方法は一態様であり、必ずしもこの方法に拘束されることはない。

【0026】

この発明のサーミスタ素子用焼結体の製造においては、まず、サーミスタ素子用焼結体の原料を、所定の含有割合となるように秤量、採取する。サーミスタ素子用焼結体の原料としては、サーミスタ素子用焼結体を構成する前記元素の酸化物、水酸化物、炭酸塩などを挙げることができ、中でも酸化物及び炭酸塩が好ましい。そして、採取した各元素の原料をポットミル等により、5～30時間、湿式混合し、乾燥して粉末状にする。各原料粉末の平均粒径は、0.5～2.0 μ m の範囲にあることが好ましく、0.5～1.5 μ m の範囲にあることがより好ましい。なお、サーミスタ素子用焼結体の原料として、前記元素の硫酸塩、硝酸塩を用いることもできる。この場合には、原料を水に溶解、混合した後に、加熱、重合し、乾燥させて粉末状にする手法を採用することもできる。

【0027】

続いて、前記のようにして得られた所定元素を混合した混合粉末を、大気中、1100～1500℃、1～10時間、仮焼し、仮焼して得られた仮焼粉末に、所望により焼結助剤を混合して湿式粉碎し、乾燥する。焼結助剤としては、SiO₂、CaSiO₃などを挙げることができ、これらの中でもSiO₂は焼結助剤として好適である。焼結助剤の混合割合は、前記仮焼粉末に対し、通常、0.3～10質量%である。

【0028】

次いで、湿式粉碎し、乾燥して得られた粉末（サーミスタ焼結体用粉末）に所望によりバインダーを加え、乾燥し、次いで造粒して、成形用粒状体を得る。得られる粒状体の平均粒径は、大きくても $500\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0029】

所望により用いられるバインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラル等を主体とするバインダーなどを挙げることができる。このバインダーの使用量に特に制限はないが、通常は、湿式粉碎し、乾燥して得られた粉末 100 質量部に対し、5～20 質量部、好ましくは、10～20 質量部である。

【0030】

この発明に係るサーミスタ素子用焼結体は、このようにして得られた成形用粒状体を所定の形状に成形し、この成形体を焼成することにより製造される。焼成条件は特に限定されないが、焼成温度としては $1400\sim 1700^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $1400\sim 1600^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、また焼成時間としては 1～5 時間が好ましく、1～2 時間がより好ましい。また、焼成雰囲気についても特に限定されないが、通常は大気である。

【0031】

上記成形体を用いてサーミスタ素子を形成する場合には、この成形体及び Pt-Rh 合金等から成る一対の電極を用いてプレス成形により所定形状に成形する。その後、この一体化した成形体を焼成することにより、図 1 に示すサーミスタ素子 2 を得ることができる。

【0032】

このサーミスタ素子 2 は、一対の電極 9 の一端側がそれぞれサーミスタ焼結体 1 に埋没した構造を有しており、また、サーミスタ焼結体 1 は、電極の延伸方向に対して平行な向きの断面をとったときに、六角形状に形成されている。なお、サーミスタ素子を構成するサーミスタ焼結体の形状には特に制限はなく、ビート型以外に、ディスク型、ロッド型、ワッシャー型のいずれであってもよい。これらの場合には、印刷、蒸着、メッキ等によって、焼結体表面に電極を形成し、焼

付けを行う等の手法が採用される。

【 0 0 3 3 】

また、前記サーミスタ焼結体およびサーミスタ素子は、前記のとおり焼結した後、必要に応じて熱処理を行うことができる。この熱処理の条件としては、通常は 8 0 0 ~ 1 1 0 0 ℃、好ましくは 8 5 0 ~ 1 1 0 0 ℃、より好ましくは 9 0 0 ~ 1 1 0 0 ℃で、3 0 時間以上、好ましくは 1 0 0 時間以上、より好ましくは 2 0 0 時間以上である。

【 0 0 3 4 】

このような温度および処理時間で熱処理することにより、サーミスタ素子用焼結体の抵抗温度特性をさらに安定にすることができる。また、熱処理を行う場合の雰囲気は、大気雰囲気下であってもよく、大気以外の特別な雰囲気下であってもよい。さらに、前記熱処理を終了した後、この熱処理を行うまでの時間については特に制限はないが、焼結体が室温で低下した後に行うことが好ましい。

【 0 0 3 5 】

次に、前記サーミスタ素子用焼結体を用いた温度センサの一例について、図 2 を参照して説明する。図 2 は、自動車の排気ガス通路に設けられた排気ガス温度を検出するための温度センサ 1 0 0 の構造を示す部分破断切欠側面図である。

【 0 0 3 6 】

この温度センサ 1 0 0 は、サーミスタ素子 2 を有底筒状の金属チューブ 3 の内部に收容したものである。金属チューブ 3 は、その先端側 3 a が閉塞され、後端側 3 b が開放されている。金属チューブ 3 の後端側 3 b には、フランジ 4 がアルゴン溶接されている。フランジ 4 上には、六角ナット部 5 a およびネジ部 5 b を有するナット 5 が回転自在に挿通されている。フランジ 4 の基端側 4 a には、継手 6 がアルゴン溶接されている。

【 0 0 3 7 】

金属チューブ 3、フランジ 4 および継手 6 の内部には、一对のシース芯線 7 を内包するシース 8 が配置されている。金属チューブ 3 の内部において、シース 8 の先端側 8 a へ突出するシース芯線 7 には、サーミスタ素子 2 の電極 9 がそれぞれ接続されている。金属チューブ 3 の先端側 3 a の内部には、酸化ニッケル製の

ペレット 10 が配置されている。

【0038】

また、サーミスタ素子 2 の周囲には、セメント 11 が充填されている。継手 6 の内部において、シース 8 の基端側 8b へ突出するシース芯線 7 には、かしめ端子 12 を介して一対のリード線 13 が接続されている。これらリード線 13 は、耐熱ゴム製の補助リング 14 に内包されている。シース芯線 7 およびリード線 13 は、互いにかしめ端子 12 により接続されている。

【0039】

この発明によれば、前記のとおり、

(1) 周期表 3 族(ただし、La を除く)から選ばれた少なくとも 1 種の元素、周期表 2 族から選ばれた少なくとも 1 種の元素、Mn、Al および酸素を含有し、かつ Mn 以外の遷移元素を含有しないことを特徴とするサーミスタ素子用焼結体が提供されると共に、

(2) 前記(1)のサーミスタ素子用焼結体を用いて成ることを特徴とする温度センサが提供される。

【0040】

【実施例】

以下に、実施例を挙げてこの発明をさらに詳細に説明するが、これら実施例によってこの発明はなんら限定されるものではない。

【0041】

実施例 1 ～ 15 および比較例 1

〔サーミスタ素子の製造〕

Y₂O₃ 粉末(純度 99.9% 以上、平均粒径 1.1 μm)、CaCO₃ 粉末(純度 99.0% 以上、平均粒径 0.5 μm)、MnO₂ 粉末(純度 99.0% 以上、平均粒径 1.2 μm) および Al₂O₃ 粉末(純度 99.5% 以上、平均粒径 0.6 μm) を、式 (Y_{1-a}Ca_a)(Mn_bAl_c)O₃ における a、b および c が表 1 に示されるモル値となるように秤量し、湿式混合した。次いで、乾燥して大気中、1200℃ で 2 時間、仮焼した。その後、実施例 1 については、この

仮焼粉末 1 0 0 質量部に対し、1 質量部の焼結助剤(SiO_2 粉末、純度 9 9 . 0 % 以上、平均粒径 1 . 5 μm)を添加して、実施例 2 ~ 1 5、比較例 1 については、焼結助剤を添加することなく、湿式粉碎、乾燥して、サーミスタ用焼結体用粉体を調製した。

【0 0 4 2】

【表 1】

	Y (1- a)	C a (a)	M n (b)	A l (c)	焼結助剤 (質量%)
実施例 1	0.820	0.180	0.180	0.820	1
実施例 2	0.820	0.180	0.180	0.820	—
実施例 3	0.820	0.180	0.194	0.806	—
実施例 4	0.820	0.180	0.206	0.794	—
実施例 5	0.820	0.180	0.219	0.781	—
実施例 6	0.806	0.194	0.194	0.806	—
実施例 7	0.794	0.206	0.206	0.794	—
実施例 8	0.781	0.219	0.219	0.781	—
実施例 9	0.840	0.160	0.180	0.820	—
実施例 10	0.840	0.160	0.194	0.806	—
実施例 11	0.840	0.160	0.206	0.794	—
実施例 12	0.840	0.160	0.219	0.781	—
実施例 13	0.940	0.060	0.180	0.820	—
実施例 14	0.940	0.060	0.219	0.781	—
実施例 15	0.960	0.040	0.180	0.820	—
比較例 1	1.000	—	0.180	0.820	—

【0 0 4 3】

続いて、調製されたサーミスタ焼結体用粉体 1 0 0 質量部に対し、ポリビニルブチラールを主成分とするバインダーを 2 0 質量部添加して、混合、乾燥、造粒して、成形用粒状体(平均粒径 1 0 6 ~ 3 5 5 μm)を得た。次いで、得られた粒

状体と一对の電極を用いて、図1に示す厚さ1.24mmの成形体を得、この成形体を1550℃で1時間、焼成して、サーミスタ素子を製造した。

【0044】

実施例16

Sm_2O_3 (純度99.9%以上、平均粒径1.3 μm)、 SrCO_3 (純度99.0%以上、平均粒径0.5 μm)、 MnO_2 粉末(純度99.0%以上、平均粒径1.2 μm)および Al_2O_3 粉末(純度99.5%以上、平均粒径0.6 μm)を、式 $(\text{Sm}_{1-a}\text{Sr}_a)(\text{Mn}_b\text{Al}_c)\text{O}_3$ におけるa、bおよびcが表2に示されるモル値となるように秤量し、湿式混合した。次いで、乾燥して、大気中、1400℃で2時間焼成した。以下、実施例1と同様にして、サーミスタ素子を製造した。

【0045】

実施例17

Y_2O_3 粉末(純度99.9%以上、平均粒径1.1 μm)、 SrCO_3 (純度99.0%以上、平均粒径0.5 μm)、 MnO_2 粉末(純度99.0%以上、平均粒径1.2 μm)および Al_2O_3 粉末(純度99.5%以上、平均粒径0.6 μm)を、式 $(\text{Y}_{1-a}\text{Sr}_a)(\text{Mn}_b\text{Al}_c)\text{O}_3$ におけるa、bおよびcが表2に示されるモル値となるように秤量し、湿式混合した。以下、実施例16と同様にして、サーミスタ素子を製造した。

【0046】

【表2】

	Y (1-a)	Sm (1-a)	Sr (a)	Mn (b)	Al (c)	焼結助剤 (質量%)
実施例16	—	0.820	0.180	0.180	0.820	1
実施例17	0.940	—	0.060	0.180	0.820	1

【0047】

比較例2～4

Y_2O_3 粉末(純度99.9%以上、平均粒径1.1 μm)、 SrCO_3 (純度

99.0%以上、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$)、 Cr_2O_3 粉末(純度99.3%以上、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$)、 Fe_2O_3 粉末(純度99.4%以上、平均粒径 $0.9\mu\text{m}$)および TiO_2 (純度99.0%以上、平均粒径 $1.8\mu\text{m}$)を、式 $(\text{Y}_{1-a}\text{Sr}_a)(\text{Cr}_{1-b-c}\text{Fe}_b\text{Ti}_c)\text{O}_3$ における a 、 b および c が表3に示されるモル値となるように秤量し、湿式混合した。以下、実施例16と同様にして、サーミスタ素子を製造した。

【0048】

【表3】

	Y (1-a)	Sr (a)	Cr (1-b-c)	Fe (b)	Ti (c)	焼結助剤 (質量%)
比較例2	0.930	0.070	0.731	0.219	0.050	1
比較例3	0.919	0.081	0.731	0.219	0.050	1
比較例4	0.909	0.091	0.731	0.219	0.050	1

【0049】

〔評価〕

(1)加熱耐久性

実施例1～17および比較例1～4により得られたサーミスタ素子について、表4に示す各温度における電気抵抗値(初期電気抵抗値、 $k\Omega$)を測定した。次いで、これらサーミスタ素子用焼結体を、 1000°C で150時間、連続加熱処理した後、表5に示す各温度における電気抵抗値(加熱処理後の電気抵抗値、 $k\Omega$)を測定し、初期電気抵抗値に対する電気抵抗値の変化量($^\circ\text{C}$)を下記式により求めた。

【0050】

電気抵抗値変化の温度換算値

$$=1/\left[\ln(\text{加熱処理後の電気抵抗値}/\text{初期電気抵抗値})/B+1/K\right]-K$$

K は、電気抵抗値を測定したときの絶対温度である。初期電気抵抗値を表4に、加熱処理後の電気抵抗値を表5に、電気抵抗値の変化量を表6に示す。

【0051】

【表 4】

	-40℃	0℃	100℃	150℃	300℃	600℃	900℃
実施例 1	89.54	28.08	4.033		0.530	0.127	0.059
実施例 2			303.6		9.107	0.704	0.186
実施例 3		421.4	38.77		2.492	0.314	0.103
実施例 4		440.3	37.35		2.092	0.241	0.078
実施例 5		329.8	25.15		1.262	0.147	0.050
実施例 6		187.5	20.63		1.751	0.269	0.095
実施例 7		168.4	16.94		1.281	0.187	0.067
実施例 8	316.1	88.57	9.625		0.781	0.128	0.051
実施例 9			189.7		6.490	0.518	0.139
実施例 10			125.4		4.424	0.383	0.109
実施例 11			212.7		4.764	0.314	0.081
実施例 12			73.05		2.226	0.187	0.055
実施例 13			1703	359.9	17.29	0.800	0.182
実施例 14			512.4	112.6	5.833	0.320	0.082
実施例 15			1985	434.7	22.40	1.104	0.251
実施例 16			222.9		4.272	0.297	0.085
実施例 17			103.0		5.348	0.630	0.195
比較例 1			909.7	235.2	16.75	1.108	0.256
比較例 2			122679		97.49	1.004	0.075
比較例 3			178.8		3.747	0.220	0.039
比較例 4			44.58		0.931	0.080	0.023

【0 0 5 2】

【表 5】

	-40℃	0℃	100℃	300℃	600℃	900℃
実施例 1	70.30	23.86	3.656	0.511	0.126	0.059
実施例 2			311.02	9.400	0.721	0.191
実施例 3		356.4	33.54	2.295	0.303	0.101
実施例 4		352.7	31.49	1.930	0.232	0.076
実施例 5		268.2	21.80	1.184	0.142	0.050
実施例 6		201.8	21.33	1.769	0.273	0.097
実施例 7		183.0	18.02	1.304	0.190	0.068
実施例 8	299.1	84.74	9.268	0.760	0.126	0.051
実施例 9			167.8	6.076	0.506	0.140
実施例10			97.19	4.056	0.369	0.107
実施例11			158.3	4.265	0.300	0.080
実施例12			56.00	1.994	0.177	0.054
実施例13			1735	17.51	0.814	0.186
実施例14			471.0	5.827	0.322	0.082
実施例15			1810	22.105	1.0958	0.247
実施例16			203.2	4.182	0.296	0.085
実施例17			92.32	4.967	0.620	0.197
比較例 1			743.5	14.30	0.994	0.277
比較例 2			95942	90.00	1.023	0.076
比較例 3			123.4	3.024	0.196	0.037
比較例 4			30.24	0.661	0.065	0.022

【 0 0 5 3 】

【表 6】

	-40℃	0℃	100℃	300℃	600℃	900℃
実施例 1	7	7	7	5	1	1
実施例 2			- 1	- 2	- 4	- 8
実施例 3		5	8	9	8	6
実施例 4		7	1 0	9	8	8
実施例 5		6	8	7	7	3
実施例 6		- 2	- 2	- 1	- 3	- 9
実施例 7		- 3	- 3	- 2	- 3	- 8
実施例 8	1	2	2	3	4	3
実施例 9			5	6	4	- 2
実施例 10			1 0	8	7	5
実施例 11			1 0	9	8	3
実施例 12			1 0	1 0	1 0	6
実施例 13			- 1	- 1	- 3	- 6
実施例 14			2	0	- 1	0
実施例 15			3	1	1	4
実施例 16			3	2	1	1
実施例 17			5	8	3	- 3
比較例 1			7	1 2	1 9	3 4
比較例 2			5	3	- 2	- 2
比較例 3			1 3	1 8	1 9	1 4
比較例 4			1 4	2 9	4 0	1 0

【0 0 5 4】

表 4 ～ 表 6 から、実施例 1 ～ 1 5 においては、熱履歴に対する電気抵抗変化が小さく、全温度域で $\pm 1 0^{\circ}\text{C}$ であることが分かる。また、実施例 2、9 ～ 1 5 においては、 $1 0 0^{\circ}\text{C}$ 近傍～ $9 0 0^{\circ}\text{C}$ までを、実施例 3 ～ 7 においては、 0°C 近傍～ $9 0 0^{\circ}\text{C}$ までを、実施例 1 および 8 においては、 $- 4 0^{\circ}\text{C}$ 近傍～ $9 0 0^{\circ}\text{C}$ まで

を検知することができる特性を有していることが分かる。さらに、実施例 1 6 および 1 7 においては、1 0 0 ~ 9 0 0 ℃まで検出可能で、熱履歴に対しても安定な特性を有していることが分かる。

【0 0 5 5】

一方、比較例 1 においては、1 5 0 ~ 9 0 0 ℃までを検知することができる特性を有しているものの、表 6 より、熱履歴に対する電気抵抗変化が著しく大きいことが分かる。また、比較例 2 においては、表 4 に示すように、1 0 0 ℃における電気抵抗値が大きく、3 0 0 ℃以下の温度を検知することができないことが分かる。さらに、比較例 3 および 4 においては、低温側の電気抵抗値が小さくなるが、9 0 0 ℃における電気抵抗値が小さくなり過ぎると共に、熱履歴に対する電気抵抗変化が著しく大きくなり、安定した特性を得ることができないことが、表 4 ~ 表 6 より分かる。

【0 0 5 6】

(2) B 定数のばらつきの評価

実施例 6 について、焼成による B 定数 (k) のばらつきの評価するため、6 ロット分のサーミスタ素子(実施例 6 - 1、6 - 2、6 - 3、6 - 4、6 - 5 および 6 - 6)を製造(各ロットにサーミスタ素子 5 0 個がある)し、0 ℃および 9 0 0 ℃におけるサーミスタ素子の電気抵抗値を各ロットにいて 5 0 個ずつ測定した。この電気抵抗値から、B 0 - 9 0 0 の平均値 (k) $\pm 3 6$ を算出した。そして、焼成ロット別にみた場合または 6 焼成ロットをまとめてみた場合に、 $\pm 3 6$ が B 0 - 9 0 0 の平均値に対してど程度のばらつき (B 定数のばらつき) を有するかを、下記式により求めた。

$$\text{B 定数のばらつき (\%)} = \pm 3 6 / \text{B 0 - 9 0 0 の平均値} \times 1 0 0$$

結果を表 7 に示す。

【0 0 5 7】

【表 7】

	焼成 ロット	1 焼成ロット内			6 焼成ロット内・ロット間		
		B0-900	$\pm 3 \sigma$	B 定数 ばらつき	B0-900	$\pm 3 \sigma$	B 定数 ばらつき
実施例6-1	1	2700	17.7	0.65	2705	27.0	1.00
実施例6-2	2	2712	11.9	0.44			
実施例6-3	3	2701	22.1	0.82			
実施例6-4	4	2698	14.3	0.53			
実施例6-5	5	2705	23.9	0.88			
実施例6-6	6	2709	19.5	0.72			

【0 0 5 8】

また、比較例 2 について、焼成による B 定数のばらつきを評価するため、6 ロット分のサーミスタ素子(比較例 2-1、2-2、2-3、2-4、2-5 および 2-6)を製造(各ロットにサーミスタ素子 50 個がある)し、300℃および 900℃におけるサーミスタ素子の電気抵抗値を各ロットにいて 50 個ずつ測定した。この電気抵抗値から、B 300-900 の平均値(k) ± 3.6 を算出した。そして、焼成ロット別にみた場合または 6 焼成ロットをまとめてみた場合に、 ± 3.6 が B 300-900 の平均値に対してど程度のばらつき(B 定数のばらつき)を有するかを、前記式により求めた。結果を表 8 に示す。

【0 0 5 9】

【表 8】

	焼成 ロット	1 焼成ロット内			6 焼成ロット内・ロット間		
		B300-900	$\pm 3 \sigma$	B 定数 ばらつき	B300-900	$\pm 3 \sigma$	B 定数 ばらつき
比較例2-1	1	7918	122.5	1.55	8010	398.9	4.98
比較例2-2	2	7956	202.3	2.54			
比較例2-3	3	7986	242.8	3.04			
比較例2-4	4	8052	127.4	1.58			
比較例2-5	5	8033	171.0	2.13			
比較例2-6	6	8093	204.0	2.52			

【0 0 6 0】

表 7 および 8 から、実施例 6 - 1 ~ 6 - 6 における B 定数のバラツキは、焼成ロット別にみた場合および 6 焼成ロットにまとめてみた場合においても、比較例 2 - 1 ~ 2 - 6 に比して小さくなっていることが分かる。

【0 0 6 1】

【発明の効果】

この発明によれば、低温から高温に亘る広い温度領域で温度の検知をすることができ、しかも高熱履歴に対して電気抵抗値変化の少ないサーミスタ素子用焼結体およびこのサーミスタ素子用焼結体を用いて成る温度センサが提供され、サーミスタ製品の設計および製造分野に寄与するところはきわめて多大である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

この発明のサーミスタ素子用焼結体を用いたサーミスタ素子の一例を示す図である。

【図 2】

この発明のサーミスタ素子用焼結体を用いた温度センサの一例を示す図である。

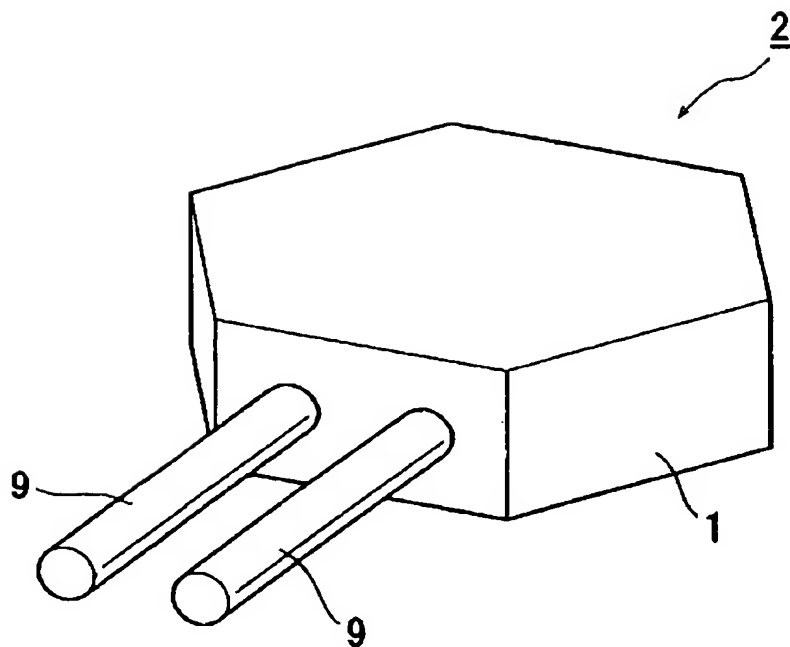
【符号の説明】

- 1 サーミスタ素子用焼結体
- 2 サーミスタ素子
- 9 電極
- 1 0 0 温度センサ

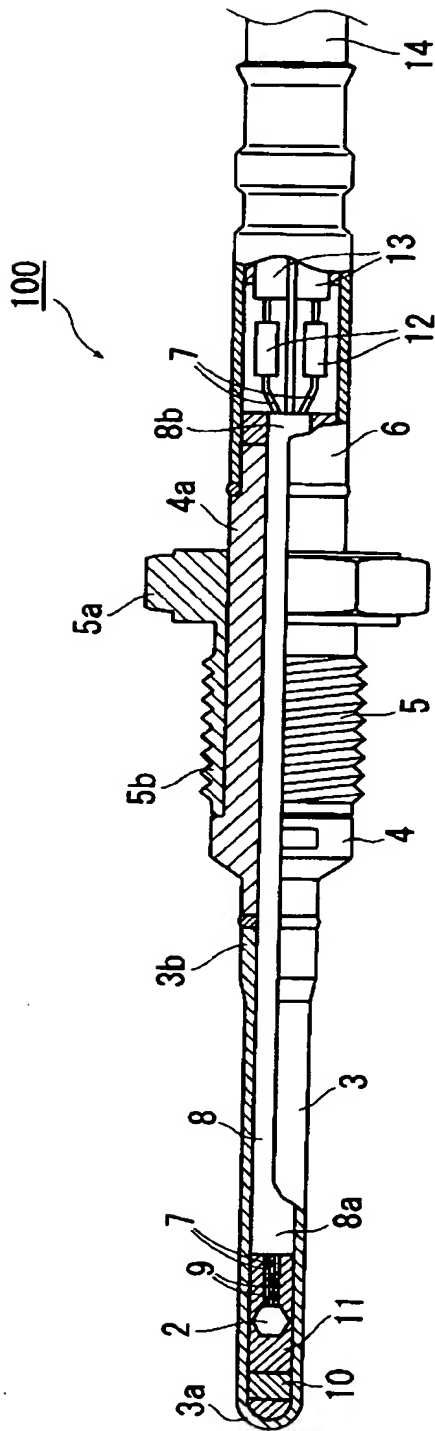
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低温から高温に亘る広い温度領域で温度の検知をすることができ、しかも高熱履歴に対して電気抵抗値変化の少ないサーミスタ素子を与えることのできるサーミスタ素子用焼結体およびこのサーミスタ素子用焼結体を用いて成る温度センサを提供すること。

【解決手段】 周期表 3 族(ただし、L a を除く)から選ばれた少なくとも 1 種の元素、周期表 2 族から選ばれた少なくとも 1 種の元素、M n、A l および酸素を含有し、かつ M n 以外の遷移元素を実質的に無含有であることを特徴とするサーミスタ素子用焼結体ならびにこのサーミスタ素子用焼結体を用いて成ることを特徴とする温度センサ。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 4 7 6 0 1
受付番号	5 0 2 0 1 8 1 2 1 7 0
書類名	特許願
担当官	第七担当上席 0 0 9 6
作成日	平成 1 4 年 1 2 月 2 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年11月29日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 4 7 6 0 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 5 4 7]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号

氏 名

日本特殊陶業株式会社